

Nd³⁺ 掺杂硫系玻璃微球荧光腔量子 电动力学增强效应

李超然 吴越豪 戴世勋 路来伟 吕社钦 沈 祥 张培晴 许银生

(宁波大学高等技术研究院红外材料与器件实验室, 浙江 宁波 315211)

摘要 采用粉料漂浮高温熔融法自制 Nd³⁺ 掺杂硫系玻璃微球, 研究了腔量子电动力学增强效应对稀土掺杂硫系玻璃微球荧光光谱的影响。把直径 90.53 μm 的硫系玻璃微球与锥腰直径 1.02 μm 的石英光纤锥耦合, 将 808 nm 抽运激光导入微球, 荧光光谱存在分立的共振峰。根据米氏散射理论公式, 计算得到 TE 偏振态下基模的三个共振峰位置, 确定了这三个共振峰的模式序数。增强因子 $\eta \approx 1122$, 这表明微球荧光自发辐射速率增强幅度为 1122 倍。在基模条件下对原增强因子公式进行近似化简, 并利用近似公式进行估算得到 $\eta \approx 1167$, 误差为 4%。

关键词 光学器件; 腔量子电动力学; 米氏散射理论; 硫系玻璃; 微球; 回音壁模式

中图分类号 O433.1; O413.2 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201434.0223001

Cavity Quantum Electrodynamics Fluorescence Enhancement Effect of Nd³⁺-Doped Chalcogenide Glass Microspheres

Li Chaoran Wu Yuehao Dai Shixun Lu Laiwei Lü Sheqin Shen Xiang
Zhang Peiqing Xu Yinsheng

(Laboratory of Infrared Material and Devices, Advanced Technology Research Institute,
Ningbo University, Ningbo, Zhejiang 315211, China)

Abstract Homemade Nd³⁺ doped chalcogenide glass microspheres are fabricated using the method of melting floating glass powder at high temperature. It is reported that the fluorescence spectra of chalcogenide glass microsphere are modified by the cavity quantum electrodynamic enhancement effect. A 90.53-μm diameter chalcogenide glass microsphere is coupled with the silica fiber-taper that has a cross-sectional diameter of 1.02 μm. An 808-nm laser is used as a pumping source for the microsphere cavity and separate resonance peaks found in the microsphere fluorescence spectra. According to the Mie scattering theory, positions and mode ordinals of three resonance peaks for the fundamental TE mode are calculated. Based on the formula for calculating the cavity quantum electrodynamic enhancement factor, it is found that the enhancement factor η of our chalcogenide glass microsphere is 1122, which indicates that spontaneous fluorescence emission rate is enhanced by 1122 times. By simplifying the enhancement factor formula for the fundamental TE mode, it is found that the enhancement factor estimated is 1167, which indicates an error rate of 4%.

Key words optical devices; cavity quantum electrodynamics; Mie scattering theory; chalcogenide glass; microsphere; whispering gallery mode

OCIS codes 230.3990; 270.5580; 300.6170; 160.2750

收稿日期: 2013-08-28; 收到修改稿日期: 2013-09-16

基金项目: 教育部新世纪优秀人才计划(NCET-10-0976)、宁波市新型光电功能材料及器件创新团队项目(2009B21007)、宁波大学王宽诚幸福基金

作者简介: 李超然(1988—), 男, 硕士研究生, 主要从事硫系微纳光器件方面的研究。E-mail: lichaoran-121@qq.com

导师简介: 戴世勋(1974—), 男, 博士, 研究员, 主要从事光功能玻璃及器件等方面的研究。

E-mail: daishixun@nbu.edu.cn(通信联系人)

1 引 言

腔量子电动力学主要研究电磁场的边界条件对原子辐射特性的影响^[1]。20 世纪 40 年代以前,原子的自发辐射一直被认为是物质的固有属性,直到 1946 年 Purcell^[2]首次指出:当光波在腔内形成共振时,共振波长处场的模式密度的增加会使腔内原子自发辐射速率远大于自由空间中的值。这表明:光学腔中激发原子发出的荧光是被增强还是受抑制取决于该光波能否在腔中形成共振。

直径从几十到几百微米的介质微球本质上是一种光学腔,其独有的三维全封闭结构使其具有独特的光学特性,即进入微球腔的光沿微球腔与空气界面不断全内反射,光波被限制在赤道面上的大圆内传播,光波在微球腔内形成谐振,其被形象地称为回音壁模式^[3-5]。该特性使微球腔可将光场长时间限制在较小的空间内,使得微球腔具有极高的 Q 值和极小的模体积 V_m ,从而增强了光与物质的相互作用。与此同时,微球腔内的腔模位置(本征谐振波长)和场分布都可根据米氏理论经计算得到,再由自发辐射增强因子表达式,可准确确定微球荧光自发辐射速率的增强倍数。

相关理论预言,介质微液滴的自发辐射系数可得到 1500 倍增强^[1]。1991 年 Campillo 等^[6]发现含染料的微液滴的荧光谱出现了很多尖锐的峰,这些峰即自发辐射在共振波长处受到腔量子电动力学增强的结果。玻璃微球的形态较液滴微球更为稳定,因此更加引起研究人员的兴趣。1994 年吕宝龙等^[7]证实了钹玻璃微球荧光自发增强 320 倍。2001 年王吉有等^[8]报道了高钹玻璃微球荧光自发辐射速率增强 676 倍。与上述介质微球的基质相比,硫系玻璃具有极高的折射率(一般为 2.0~3.5)和极宽的红外透过范围^[9](依据组成不同,其透过范围可从 0.5~1.0 μm 到 12~25 μm)。硫系玻璃微球集合

了材料和结构两方面的优点,使得处于球形微球回音壁模式内的光波与物质的作用进一步增强。由于硫系玻璃的制备技术要求较高、难度较大,目前国内对硫系玻璃微球的研究未见报道,而国外对该类基质微球的研究报道也甚少且集中于制备与 Q 值测量等方面^[10-11]。

采用粉料漂浮高温熔融法自制 Nd^{3+} 掺杂硫系玻璃微球,对硫系玻璃基质微球的荧光自发辐射速率增强因子进行了测量与验证。利用高精度三维移动平台和数码显微系统,使用光纤锥耦合法对硫系玻璃微球进行耦合。由 808 nm 激光二极管(LD)对硫系玻璃微球抽运并通过光谱分析仪对微球荧光谱进行测量。经分析计算,得到硫系玻璃微球荧光自发辐射速率增强 1122 倍的腔效应。在基模条件下对原增强因子公式近似化简,利用简化后公式快速估算得到增强因子 $\eta \approx 1167$,误差为 4%。

2 理论基础

玻璃微球腔内的回音壁模式通常用 n, l, m 和偏振态来表示, n, l, m 分别表示径向模数、角向模数和方位角模数($-l, -l+1, \dots, l-1, l$),偏振态则为 TE 和 TM 模式。对于理想的微球谐振腔,其方位角模式为 $2l+1$ 简并,故对于理想微球腔通常用 TE_l^m 或 TM_l^m 来表示各个模式。对于 $n=1, l=|m|$ 的模式,其路径最靠近微球表面和赤道面,也被称为基模。在微球腔内形成共振的荧光光波与直接由外界光束照射该微球时形成共振的光波相同,所以可以利用弹性米氏散射理论对微球荧光共振结构谱的峰位置进行判别。对于径向模数为 n ,角向模数为 l 的共振峰,有对应的尺寸参量 $x = \pi d/\lambda$ (d 为微球直径),且尺寸参量满足以下公式^[12]:

$$n_s x_{n,l} = v + 2^{-1/3} \zeta_n v^{1/3} - \frac{p}{(n_s^2 - 1)^{1/2}} + \left(\frac{3}{10} \cdot 2^{-2/3}\right) \zeta_n^2 v^{-1/3} - \frac{2^{-1/3} p(n_s^2 - 2p^2/3)}{(n_s^2 - 1)^{3/2}} \zeta_n v^{-2/3} + o(v^{-1}), \quad (1)$$

式中 $p = \begin{cases} n_s & \text{TE modes} \\ 1/n_s & \text{TM modes} \end{cases}$ 。由 $x_{n,l}$ 可计算得到径向模数为 n ,角向模数为 l 的共振峰的位置。 ζ_n 为 Airy 函数 $\text{Ai}(-z)$ 的第 n 个根, n_s 为微球材料的折射率, $v = l + 1/2, l$ 为角向模数。

荧光在微球内形成共振时,自发辐射腔量子电动力学效应增强因子表达式为^[13]

$$\eta \approx 3DQ\lambda^3/4\pi^2 V_m, \quad (2)$$

式中 D 为腔模简并度($D = 2l + 1$), Q 为腔模品质因数, V_m 为模体积, λ 为共振波长,并且模体积可简化近似为^[14]

$$V_m \approx V/(n_s^2 D^{1/2}), \quad (3)$$

式中 V 为微球体积,而且考虑到 $x = 2\pi a/\lambda$,增强因子可改写为

$$\eta \approx 9n_s^2 D^{3/2} Q / 2x^3. \quad (4)$$

在基模($n=1, l=|m|$)条件下,其传输路径近似为赤道周长,在形成驻波时光程等于波长的整数倍,即

$$l \approx 2\pi n_s / \lambda. \quad (5)$$

通常微球直径会大于 10 倍光波长,则由(5)式算得的 l 值会大于 30,则 $(2l+1)^{3/2} \approx (2l)^{3/2}$ 。将该近似式及(5)式代入到(4)式中并进行化简可将增强因子表达式改为

$$\eta \approx 9\sqrt{2}n_s^{7/2} Q / x^{3/2}. \quad (6)$$

由该式可看到,对于理想微球腔,其基模处自发辐射腔量子电动力学增强因子会受到基质材料折射率、模式品质因数和微球尺寸参量的影响,而且增强因子随基质材料折射率的增大而快速增加,这从理论上证明了折射率极高的硫系玻璃微球有可能具有较大的增强因子。

3 实验

3.1 微球及光纤锥制备

实验所用玻璃微球基质组分为 0.5% (质量分数) Nd₂S₃:75GeS₂-15Ga₂S₃-10CsI (摩尔分数),其中 Ge、Ga、S 均以单质形式加入,纯度为 99.999%,CsI 为分析纯化合物,Nd₂S₃ 纯度为 99.99%。利用传统的熔融淬冷法制得块状硫系玻璃,其制备方法参见本课题组先前研究工作^[15]。将块状玻璃研磨成粉末状,随后用 180 目(孔径 0.088 mm)和 250 目(孔径 0.063 mm)两种规格的细孔筛对粉末进行筛选以得到合适的粉料。利用粉料漂浮高温熔融法,以筛选后的粉料为前驱体制备微球。将粉料倒入已处于高温状态的石英管中,石英管充入氩气作为保护气体,粉料在管内气流作用下始终处于分散状态,从而保证粉料不会熔融粘结成块。粉料经高温加热处于熔融态,在表面张力作用下变为球形液滴,液滴冷却即形成直径为 60~100 μm 的硫系玻璃微球,如图 1 所示。从图中可看出,多数微球具有良好的球形和光泽度,从中挑选出球形度高、表面光滑的样品用于实验测试。利用酒精灯火焰加热熔融标准单模光纤,步进电机两边进行拉伸,制得微米、亚微米尺寸光纤锥用以与硫系玻璃微球进行耦合。

3.2 耦合与测试

图 2 为微球耦合及测试装置原理图。光纤锥先固定于一带凹槽的铝块上,再放置在显微镜载物台上。微球粘附于光纤一端再固定于 THORLABS

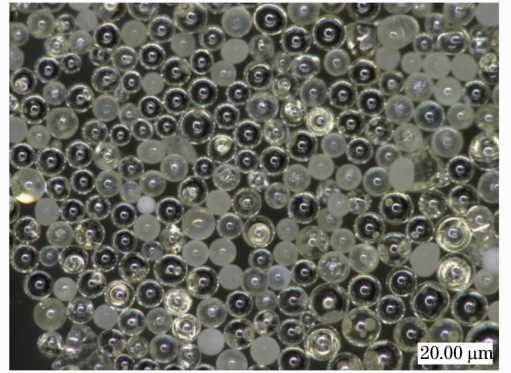


图 1 微球实物显微图

Fig. 1 Microscopic image of chalcogenide microspheres

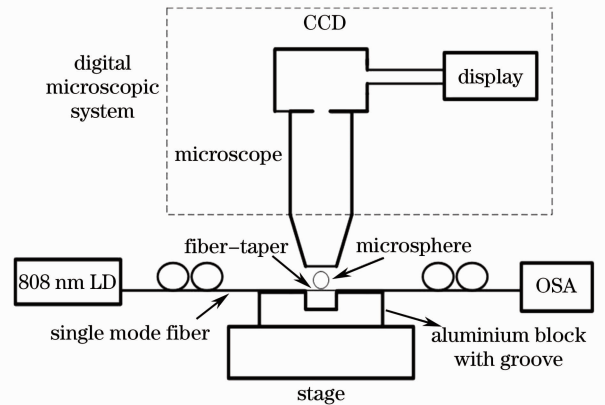


图 2 耦合及测试装置示意图

Fig. 2 Schematic of the coupling and testing setup
公司 NanoMax-TS 型高精度三维移动平台上。使用 KEYENCE 公司 VHX-1000E 型数码显微系统来监控光纤锥与微球的耦合过程,通过调整载物台、显微镜焦距和高精度三维移动平台使微球靠在光纤锥上(如图 3 所示)。光纤锥一端作为光输入端,接 LEO 公司 808 nm LD(带尾纤)对微球进行抽运。

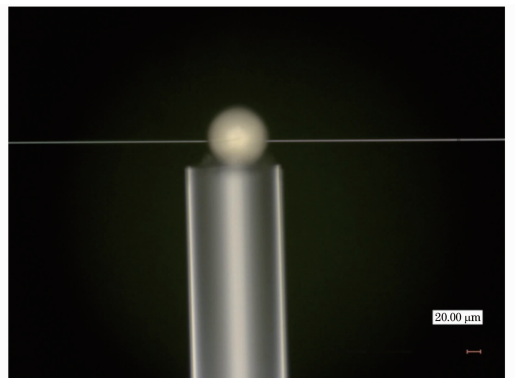


图 3 微球与光纤锥耦合实物图

Fig. 3 Photograph of coupling of a chalcogenide microsphere and a tapered fiber

光纤锥另一端作为光输出端,接 ANDO 公司 AQ6317B 型光谱分析仪(OSA),测量微球荧光光谱。利用光纤锥与微球的近场耦合效应,抽运光耦合进入微球内激发其发光,微球发出的荧光耦合进光纤锥并导入光谱分析仪,利用光谱分析仪扫描 1045~1105 nm 范围内微球发出的荧光光谱。由数码显微系统的测量功能测得微球直径为 90.53 μm ,光纤锥锥腰直径为 1.02 μm 。

4 结果分析与讨论

图 4 中曲线 a 为微球荧光光谱,曲线 b 为块状 Nd^{3+} 掺杂硫系玻璃的荧光光谱。对比两曲线可看到,微球发出的荧光光谱的包络和块状 Nd^{3+} 掺杂硫系玻璃荧光光谱的结构基本一致。从图 4 中可看到,块状玻璃的荧光光谱(曲线 b)未出现任何结构,而微球的荧光光谱(曲线 a)出现了清晰的共振峰结构,这表明微球内产生的荧光受到微球腔的调制,在微球腔内形成了谐振,即形成了回音壁模式。测得微球基质材料在 1310 nm 处折射率为 1.9918,在微球发出的荧光波段内(1070 nm 波段),材料折射率要更大一些。由(1)式计算共振峰的位置,并将计算得到的结果与测量得到的光谱峰位置进行对比,可得到 $n_s = 2.026$ 和 $d = 90.44 \mu\text{m}$ 时,测量值和计算值拟合情况最为理想。理论计算值与测量值的对比如表 1 所示。此时图 4 中标出的三个峰对应的模式分别为 $\text{TE}_{522}^1, \text{TE}_{523}^1, \text{TE}_{524}^1$ 。

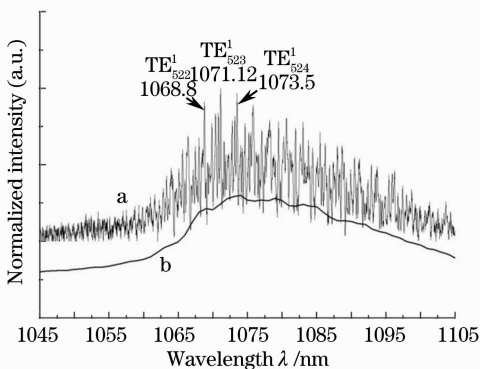


图 4 硫系玻璃微球和块状硫系玻璃荧光光谱
Fig. 4 Fluorescence spectra of chalcogenide microsphere and bulk chalcogenide glass

本实验选取横电场 TE_{523}^1 模(1071.12 nm 波长处)来计算微球自发辐射腔量子电动力学增强因子。该模式 $l = 523$, 则腔模简并度 $D = 2l + 1 = 1047$, 该波长处腔模的品质因数 $Q = \lambda / \Delta\lambda = 1071.12 / 0.032 = 33473$, 将相关参数代入到(4)、(6)式计算可得 $\eta \approx$

1122 和 $\eta \approx 1167$ 。由(6)式计算得到的增强因子值相对(4)式结果的误差为 4%, 该误差在可接受范围内。虽然(6)式对应于基模的增强因子并存在一定误差,但对微球的研究主要集中于基模,而且该公式更加直观地表明了增强因子与微球形貌和基质材料之间的关系,并且由该公式可快速估算基模处增强因子。

表 1 光谱峰位置的理论计算值和测量值的对比

Table 1 Comparison between measurements and theoretical calculation of the positions of three resonance peaks

Wavelength λ / nm		Error / %
Theoretical value	Measurement value	
1069.11	1068.80	0.0290
1071.11	1071.12	0.0009
1073.13	1073.50	0.0344

虽然本实验所用微球直径约为文献[7]中微球直径的 7 倍,但本实验算得的增强因子值比文献[7]中的值大近 500。经分析,推测为以下三个原因:1) 本实验中所用微球的球形度高,表面光滑,微球的固有 Q 值较大;2) 若微球的固有 Q 值较大,则微球荧光光谱更精细,对观测仪器的分辨率要求更高,本实验利用光谱分析仪扫描得到了较高分辨率(0.05 nm)的光谱结构,从而计算求得了较大的 Q 值;3) 本实验所用微球的基质材料为硫系玻璃,其折射率极高,由(4)式及(6)式均可见,高折射率有助于提高增强因子值。

5 结 论

采用自制的 Nd^{3+} 掺杂硫系玻璃微球,对其荧光光谱进行了研究。通过对荧光光谱的分析,确定了该硫系玻璃微球荧光光谱(1070 nm 波段)三个共振峰位置的模数,并经测量和计算得到微球腔内 TE_{523}^1 模处自发辐射腔量子电动力学效应增强因子 $\eta \approx 1122$, 即在硫系玻璃微球腔内,处于该模式位置的自发辐射系数是自由空间的 1122 倍。对在基模条件下的增强因子公式进行近似化简,并估算得到增强因子 $\eta \approx 1167$, 误差为 4%。

参 考 文 献

- 1 H Chew. Radiation and lifetimes of atoms inside dielectric particles [J]. Phys Rev A, 1988, 38(7): 3410-3416.
- 2 E M Purcell. Spontaneous emission probabilities at radio frequencies [J]. Phys Rev, 1946, 69(11-12): 681.
- 3 Hao Peng, Dong Yongchao, Cao Zhaolou, et al.. Numerical analysis of multi-layer optical microsphere cavity coupled with a waveguide [J]. Chinese J Lasers, 2012, 39(3): 0310001.

郝 鹏, 董永超, 曹兆楼, 等. 波导耦合多层结构光学微球腔性

- 能分析[J]. 中国激光, 2012, 39(3): 0310001.
- 4 Dai Shixun, Lu Laiwei, Tao Guangming, *et al.*. Research progress of glass microsphere for optical microcavity [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2012, 49(8): 080001.
戴世勋, 路来伟, 陶光明, 等. 用于光学微腔的玻璃微球研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2012, 49(8): 080001.
- 5 Sun Xianming, Liu Wanqiang, Wang Haihua, *et al.*. Study on resonant models in two-layer micro-sphere cavity [J]. Acta Optica Sinica, 2013, 33(5): 0529001.
孙贤明, 刘万强, 王海华, 等. 双层微球腔谐振模式研究[J]. 光学学报, 2013, 33(5): 0529001.
- 6 A J Campillo, J D Eversole, H B Lin. Cavity quantum electrodynamic enhancement of stimulated emission in microdroplets [J]. Phys Rev Lett, 1991, 67(4): 437–440.
- 7 Lü Baolong, Wang Yuzhu, Li Yongqing, *et al.*. Analysis of resonant structures in the spectrum of a Nd-glass microsphere [J]. Chinese J Lasers, 1994, 21(3): 207–210.
吕宝龙, 王育竹, 黎永青, 等. 钕玻璃微球荧光光谱中共振结构的分析[J]. 中国激光, 1994, 21(3): 207–210.
- 8 Wang Jiyou, Xu Xiaoxuan, Lu Ying, *et al.*. Study of glass microsphere spectra modified by cavity QED effect [J]. Chinese J Quantum Electronics, 2001, 18(3): 207–209.
王吉有, 徐晓轩, 陆颖, 等. 玻璃微球荧光的腔量子电动力学增强效应[J]. 量子电子学报, 2001, 18(3): 207–209.
- 9 A B Seddon. Chalcogenide glasses: a review of their preparation, properties and applications [J]. J Non-Cryst Solids, 1995, 184: 44–50.
- 10 Gregor R Elliott, Daniel W Hewak, G S Murugan, *et al.*. Chalcogenide glass microspheres: their production, characterization and potential [J]. Opt Express, 2007, 15(26): 17542–17553.
- 11 F Vanier, P Bianucci, N Godbout, *et al.*. As₂S₃ microspheres with near absorption-limited quality factor [C]. ICOMN, 2012. 45–46.
- 12 C C Lam, P T Leung, K Young. Explicit asymptotic formulas for the positions, widths, and strengths of resonances in Mie scattering [J]. J Opt Soc Am B, 1992, 9(9): 1585–1592.
- 13 P Goy, J M Raimond, M Gross, *et al.*. Observation of cavity-enhanced single-atom spontaneous emission [J]. Phys Rev Lett, 1983, 50(24): 1903–1906.
- 14 H M Lai, P T Leung, K Young. Electromagnetic decay into a narrow resonance in an optical cavity [J]. Phys Rev A, 1988, 37(5): 1597–1606.
- 15 Dai Shixun, Peng Bo, Zhang Pengjun, *et al.*. The near- and mid-infrared emission properties of Tm³⁺-doped GeGaS-CsI chalcogenide glasses [J]. J Non-Cryst Solids, 2010, 356(44): 2424–2428.

栏目编辑: 李志兰